

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-211927

(43)Date of publication of application : 02.08.2000

(51)Int.Cl.

C03B 8/02
B01J 13/00
B32B 5/14
C03B 19/12
// C03B 19/04

(21)Application number : 11-056042

(71)Applicant : MASHITA SHIGERU
IHARA HIROTAKA

(22)Date of filing : 26.01.1999

(72)Inventor : MASHITA SHIGERU
IHARA HIROTAKA
NISHIHARA MASAMICHI
NISHIMURA RIKA**(54) METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE MATERIAL BY USE OF PRECIPITATION OF SOL GEL AND SUBSTANCE OBTAINED BY THE METHOD**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composite material having an inclined structure wherein the concentrations of two or more components are continuously changed, by using the precipitation of sol.gel and a thermal treatment.**SOLUTION:** This method for producing a composite material having an inclined structure comprises subjecting a sol comprising two or more metal alkoxide components or a sol containing a gel to a centrifugal force treatment, thus utilizing differences between the precipitation speeds of the components to prepare a composite gel precursor having a structure wherein the concentrations of the components are continuously changed in a molecular scale, namely a molecule-inclined structure, and then thermally treating the composite precursor.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-211927

(P2000-211927A)

(43) 公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 3 B 8/02		C 0 3 B 8/02	H 4 F 1 0 0
B 0 1 J 13/00		B 0 1 J 13/00	D 4 G 0 1 4
B 3 2 B 5/14		B 3 2 B 5/14	4 G 0 6 5
C 0 3 B 19/12		C 0 3 B 19/12	Z
// C 0 3 B 19/04		19/04	
審査請求 未請求 請求項の数 7 書面 (全 4 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-56042

(22) 出願日 平成11年1月26日(1999.1.26)

(71) 出願人 392020820

真下 茂

熊本県熊本市高平3丁目21-45

(71) 出願人 000117858

伊原 博隆

熊本県熊本市高平3丁目21-9

(72) 発明者 真下 茂

熊本県熊本市高平3丁目21-45

(72) 発明者 伊原 博隆

熊本県熊本市高平3丁目21-9

(72) 発明者 西原 正通

熊本県熊本市護国町2277

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゾル・ゲルの沈降を用いた複合材料を製造する方法及びその方法で得られた物質

(57) 【要約】

【課題】 ゾル・ゲルの沈降と熱処理を用いて2成分以上で成分の濃度が連続的に変化する傾斜構造を有する複合材料を提供。

【解決手段】 2成分以上の金属アルコキシドからなるゾルあるいはゲルを含むゾルを遠心力処理による成分間の沈降速度の違いを利用して成分の濃度が分子スケールで連続的に変化する、すなわち分子傾斜構造を有するゲルの複合前駆体を作製し、それを熱処理することによって傾斜構造を有する複合材料を得るようにした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2成分以上の金属アルコキシドからなるゾルあるいはゲルを含むゾルを遠心力処理による構成粒子間の沈降速度の違いを利用して成分の濃度が分子スケールで連続的に変化する、すなわち分子傾斜構造を有するゲルの複合前駆体を作製し、それを熱処理することによって製造することを特徴とする複合材料の製造方法。

【請求項2】 2成分以上の金属アルコキシドからなるゾルあるいはゲルを含むゾルを遠心力処理による構成粒子間の沈降速度の違いを利用して成分の濃度が分子スケールで連続的に変化する、すなわち分子傾斜構造を有するゲルの複合前駆体を作製し、それを熱処理することによって複合ガラスを得ることを特徴とするガラスの製造方法。

【請求項3】 2成分以上の金属アルコキシドからなるゾルあるいはゲルを含むゾルを100000gまでの加速度の遠心力処理による構成粒子間の沈降速度の違いを利用して成分の濃度が分子スケールで連続的に変化する、すなわち分子傾斜構造を有するゲルの複合前駆体を作製し、それを200℃以下で乾燥、1200℃以下で焼成することによって製造することを特徴とする複合材料の製造方法。ここで、 $1\text{g}=9.8\text{m/s}^2$ 。

【請求項4】 2成分以上の金属アルコキシドからなるゾルあるいはゲルを含むゾルを1000から50000gの加速度の遠心力処理による構成粒子間の沈降速度の違いを利用して成分の濃度が分子スケールで連続的に変化する、すなわち分子傾斜構造を有するゲルの複合前駆体を作製し、それを200℃以下で乾燥、1200℃以下で焼成することによって製造することを特徴とする複合材料の製造方法。

【請求項5】 2成分以上の金属アルコキシドからなるゾルあるいはゲルを含むゾルを遠心力処理による構成粒子間の沈降速度の違いを利用して成分の濃度が連続的に変化する、すなわち分子傾斜構造を有する複合前駆体を作製し、それを熱処理することによって製造された複合材料。

【請求項6】 2成分以上の金属アルコキシドからなるゾルあるいはゲルを含むゾルを遠心力処理による構成粒子間の沈降速度の違いを利用して成分の濃度が連続的に変化する、すなわち分子傾斜構造を有する複合前駆体を作製し、それを熱処理することによって製造された分子傾斜構造を有する複合ガラス。

【請求項7】 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系2成分以上の金属アルコキシドからなるゾルあるいはゲルを含むゾルを1000から50000gの遠心力処理による構成粒子間の沈降速度の違いを利用して成分の濃度が分子スケールで連続的に変化する、すなわち分子傾斜構造を有するゲルの複合前駆体を作製し、それを200℃以下で乾燥、1200℃以下で焼成することによって製造された分子傾斜構造を有する $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系複合ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 2成分以上の金属アルコキシドからなるゾルあるいはゲルを含むゾルを遠心力処理による構成粒子間の沈降速度の違いを利用して成分の濃度が分子スケールで連続的に変化する、すなわち分子傾斜構造を有するゲルの複合前駆体を作製し、それを熱処理することによって複合材料を作製する方法及びその方法で得られた物質に関する。

【0002】

【従来の技術】これまで凝縮物質の外力による原子の拡散には電磁力によるものと遠心力によるものがあり、電磁力によるものはすでに利用されているが、遠心力によるものは液体中でマクロ粒子のものが利用されている。遠心力による原子、分子の沈降は特殊な場合だけ実現されているが、ゾル・ゲル中の分子やコロイド粒子の遠心力による沈降はまだ応用されていない。

【0003】傾斜構造を有する材料はこれまで気相法である化学蒸着法(CVD)、物理蒸着法(PVD)、液相法である溶浸法、電解析出法、プラズマ射出法、固相法である粉末冶金法、薄膜積層法、自己発熱反応法、粉末スプレー積層法、電磁焼結、濃度差拡散法、衝撃圧縮法などによって実現されている。この中で、成分の濃度が分子スケールで連続的に変化する傾斜構造を固体内に実現することができるのはCVD、PVD、溶浸法、濃度差拡散法である。しかしながら、CVD、PVDでは試料の厚みがmmスケール以下で、溶浸法、濃度差拡散法では高温下で長い時間を要する。また、これらの方法では無機ガラスの傾斜材料の製造は困難であった。

【0004】一方、無機ガラスを製造する主な方法として、液体からの冷却または急冷させることにより無秩序な構造のまま固化させる方法や、金属アルコキシドなどのからなるゾルを加水分解反応によってゲルを作製し、それを乾燥、焼成することによって比較的低温下でガラスを製造する方法がある。

【0005】これまでゾル・ゲルプロセスを用いて無機ガラスを製造する方法はあったが、2成分以上のゾル・ゲルを遠心力処理による分子、コロイド粒子の沈降速度の違いを利用して成分の濃度が分子スケールで連続的に変化する複合材料を製造する技術はなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】プラズマ射出法、粉末冶金法、薄膜積層法、自己発熱反応法、粉末スプレー積層法、電磁焼結、衝撃圧縮法などの方法では成分の濃度が分子スケールで連続的に変化する傾斜構造を持つ材料は製造できない。また、CVD、PVDなどの方法では、成分の濃度が分子スケールで連続的に変化する傾斜構造の薄膜は作製できるが、mmスケール以上の材料は製造できない。

【0007】本発明はゾル・ゲルの沈降と熱処理を用い

ることによって成分の濃度が連続的に変化する傾斜構造を有する複合材料を製造する技術とそれによる材料を提供することを目的としている。

【0008】

【問題点を解決するための手段】固体や液体中で原子の沈降を実現するためには最大100万gレベルの極めて強い加速度場が必要であるが、本発明では2成分以上の分子量の大きな分子やコロイド粒子の成分からなるゾル・ゲルを最大遠心半径のところで100000gまでの遠心力処理によって、分子量の大きな粒子が比較的弱い加速度場でも沈降しやすいことと、ゾルの構成粒子の生成速度・時間、大きさなどで決まる沈降速度が異なることを利用して、まず成分の濃度が分子スケールで連続的に変化した、すなわち分子傾斜構造を有する前駆体を作製できることを知見した。さらに、その前駆体を普通の焼結処理の温度より低い温度で、熱処理することによって分子スケールで傾斜構造を有する複合構造のガラスやセラミックスを作製できることを知見し、この発明を完成させた。

【0009】

【応用が期待される分野】このような遠心力場下の分子、コロイド粒子の沈降を用いた方法では、電気泳動法が電価や電気陰性度に基づくのと違って、原子量、原子容、分子量、分子の大きさに基づいた分子スケールでの組成の制御が可能になり、セラミックス傾斜材料・複合材料の分野で新しい製造方法として期待できる。

【00010】本発明で得られる材料は機械的性質、熱的性質、光学的性質、誘電的性質、電磁氣的性質などが連続的に変化した性質を持つことが先ず期待される。また、原子、分子スケールで傾斜しているのでベガード則に従わない電子レベルの現象を反映した光学的性質、誘電的性質、電気的性質を持つ物質、デバイスを製造できることが期待できる。

【00011】

【作用】この発明は、2成分以上の金属アルコキシドからなるゾルあるいはゲルを含むゾルを遠心力処理による構成粒子間の沈降速度の違いを利用して成分の濃度が分子スケールで連続的に変化する、すなわち分子傾斜構造を有するゲルの複合前駆体を先ず作製し、それを熱処理することによって傾斜構造を有する複合ガラスなど複合材料を製造することができる。

【00012】

【実施例】サンプル瓶にテトラエトキシシラン3.88g(0.0186モル)とエタノール6.31cm³を入れ、1時間かきまぜた。この溶液に水0.71cm³(0.039モル)とエタノール6.31cm³と酢酸(99.7%)4.5cm³(0.078モル)とジメチルフォルムアルデヒド(DMF)1.36g(0.0186モル)を混合した溶液をかきまぜながら滴下した。滴下後1時間かきまぜ続けた。別のサンプル瓶にテ

トライソプロポキシチタン1.04g(0.000366モル)(83.6%Si(OC₂H₅)₄-16.4%Ti(OC₃H₇)₄)とエタノール1.69cm³を入れ、1時間かきまぜた。この溶液に水0.19cm³(0.0105モル)とエタノール1.69cm³と酢酸1.2cm³(0.021モル)とDMF0.26g(0.0036モル)を混合した溶液をかきまぜながら滴下した。滴下後1時間かきまぜ続けた。ここでSiとTiをそれぞれである程度重縮合させるために35℃で1時間放置後、Tiの混合溶液をSiの混合溶液にかきまぜながら滴下し、滴下後1時間かきまぜ続けた。次に、この混合ゾルを40℃で2.5時間放置した後、内径が26mmのプラスチック製のチューブに入れ、これを高速ロータに入れ、超遠心機を用いて、回転速度10000rpm、最大半径での加速度11000gで30分ごとの回転、停止の断続運転で温度約30℃(停止中は約28℃)、時間120時間、(回転のべ時間60時間)超遠心処理を行い、ゲルの複合前駆体を得た。この遠心処理後のゲルの複合前駆体の入ったチューブをアルミ箔で覆い穴を数個開けて、48時間かけて温度を40℃から4℃/hの昇温速度で90℃まで昇温し80℃で48時間保持した。その後、電気マuffle炉で6℃/hで900℃まで昇温し、バルク体を得た。図1に得られたバルク体のX線回折パターンを示す。ガラス特有の低角側にハローを持つ特性ピークのないパターンで、SiO₂-TiO₂系2成分ガラスが得られたことがわかる。図2に回転半径を含む面でバルク体を切断し、電子線プローブマイクロ分析によって得られた試料の一部分のTiとSiの濃度の面分析と線分析結果を示す。ここで、横方向の矢印は加速度場の方向を示す。この図の縦方向の矢印付近を中心に数10×10⁻³mmから数100×10⁻³mm以上にわたって加速度の方向に沿ってTiの濃度が上昇し、Siの濃度は下がっていることがわかる。これは、遠心力場下で加水分解反応の速いTi系ゾルが早くから生成し、沈降が始まり、沈降速度も分子量がSi系ゾルより大きいために速いので、遠心処理によって得られた成分のTi濃度が加速度方向に分子スケール連続的に増加して、加水分解反応によって分子傾斜構造を持つ複合前駆体ゲルが得られ、それを熱処理することによって収縮はするが、その濃度分布のままガラスになったと考えられる。この熱処理では普通の焼結やガラス製造方法より格段に低い温度で行っているために傾斜した濃度は元に戻れないものと考えられる。また、これらの濃度の傾斜の程度や分布は、ゾル生成、遠心処理、加水分解反応、熱処理などの条件を変化させることによって制御できる。

【00013】

【発明の効果】この発明は、2成分以上の金属アルコキシドからなるゾルあるいはゲルを含むゾルを遠心力処理による構成粒子間の沈降速度の違いを利用して成分の濃

度が分子スケールで連続的に変化する複合前駆体を熱処理することによって傾斜構造を有する複合材料を製造することを可能にする。

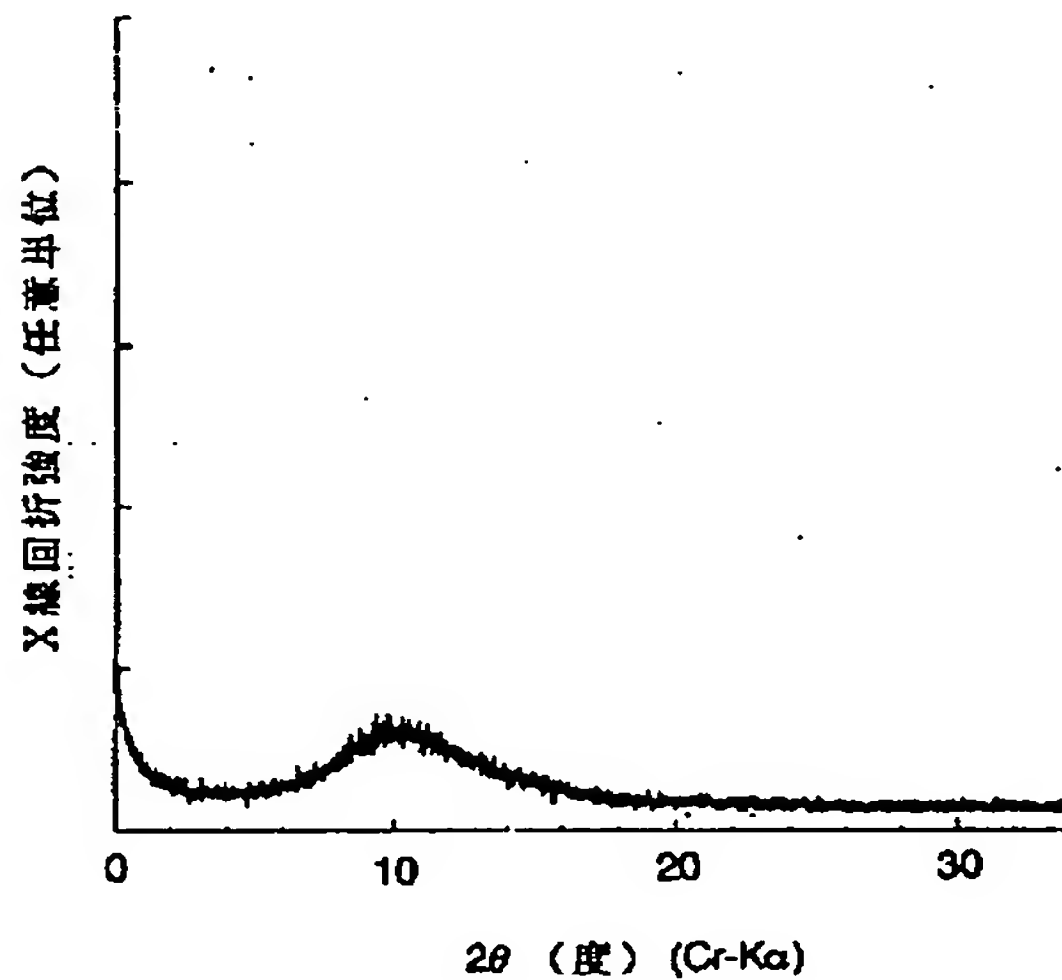
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例のゾル・ゲルの沈降と熱処理によって得

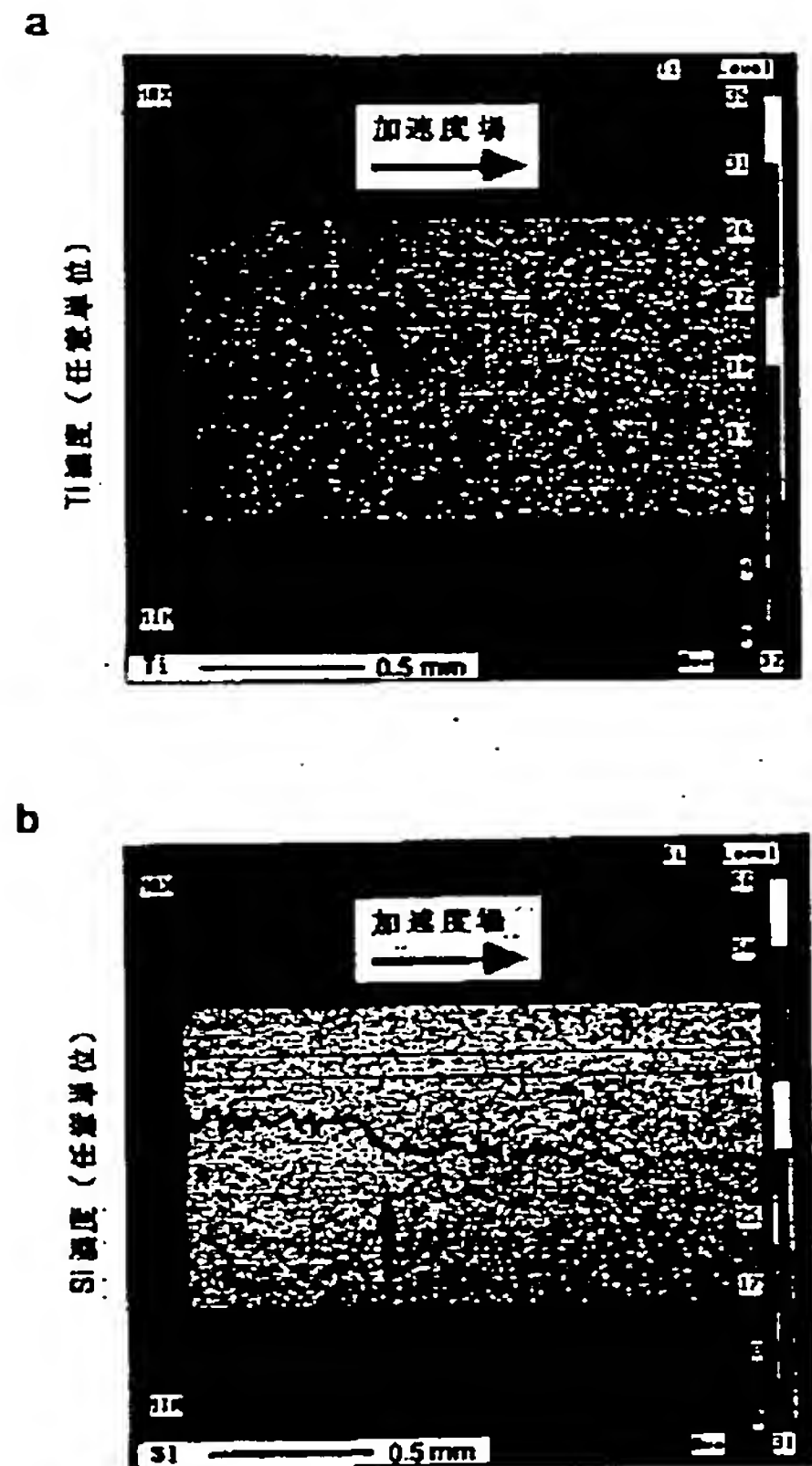
られたバルク体のX線回折パターンである。

【図2】実施例のゾル・ゲルの沈降と熱処理によって得られたバルク体を回転半径を含む面で切断し、電子線プロップマイクロ分析によって観察した一部分のTiとSiの組成の面分析と線分析結果である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 西村 理香
熊本県熊本市新大江1丁目14-10-306

Fターム(参考) 4F100 AA20A AA21A AG00A AH08A
BA01 EJ482 EJ862 JM01A
JM10A
4G014 AH04
4G065 AA01 AA02 AA04 AA05 AA06
AB02X AB03X AB03Y AB11X
AB28Y BA09 BB08 CA14
DA03 DA09 EA05 EA10 FA01